

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-337334

(43)公開日 平成4年(1992)11月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/22	C E S	9268-4F		
C 0 8 L 23/00	L D C	7107-4J		
C 2 3 F 11/00		7179-4K		
// C 0 8 L 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-140882

(22)出願日 平成3年(1991)5月15日

(71)出願人 000243272

本州化学工業株式会社

東京都中央区八重洲1丁目5番3号

(72)発明者 笠松 晴夫

和歌山県那賀郡貴志川町長山563

(72)発明者 松永 藤尚

和歌山県和歌山市関戸2丁目10番8号

(72)発明者 北野 尚男

大阪府大阪市阿倍野区播磨町3丁目1-6
-205

(74)代理人 弁理士 安藤 順一 (外1名)

(54)【発明の名称】 防錆剤マスターバッチ

(57)【要約】

【目的】 気化性防錆剤を高濃度に含有した防錆剤マスターバッチであって、それ自身で金属の気化性防錆材料として役立つとともに他のプラスチックで希釈して成型して種々の形態とすることができる防錆剤マスターバッチ製品を提供するものである。

【構成】 脂肪族第2級アミン亜硝酸塩に代表される気化性防錆剤10部、高級脂肪酸エステルに代表される軟化点が40～140℃であるエステル系ワックス5～15部およびポリオレフィン系樹脂50～200部を、50～170℃で混練し成型してなる防錆剤マスターバッチ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気化性防錆剤10部、軟化点が40～140℃であるエステル系ワックス5～15部およびポリオレフィン系樹脂50～200部を50～170℃で混練し成型してなる防錆剤マスターバッチ。

【請求項2】 気化性防錆剤が脂肪族第2級アミン亜硝酸塩、脂肪族第2級アミン炭酸塩、脂肪族第2級アミン安息香酸塩、ベンゾトリアゾール、核置換ベンゾトリアゾール、カフェインおよびカフェイン塩よりなる群からえられた少くとも一つの防錆剤である請求項1記載の防錆剤マスターバッチ。

【請求項3】 軟化点が40～140℃であるエステル系ワックスが高級脂肪酸エステル、高級アルコールエステル、エチレン・酢酸ビニル共重合系ワックス、エチレン・（メタ）アクリレート共重合系ワックス、動植物油脂および天然ろうよりなる群からえられた少くとも一つのワックスである請求項1記載の防錆剤マスターバッチ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、防錆剤マスターバッチに関し、他のプラスチック、例えばポリオレフィンで希釈し成型して、ペレット、線状物、フィルム、シート、パッキング、包装材、容器等に加工することによって、各種金属製品の保全・保安に役立つとともに、そのままでも気化性の金属防錆材として役立つ防錆剤マスターバッチ製品を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】防錆剤組成物に関して、これまで知られている製品には、防錆油、防錆紙、防錆フィルム、防錆塗料、防錆切削液、防錆不凍液、防錆粉末、防錆ワックス、防錆錠剤、防錆洗浄剤等々の各種態様のものがあるが、気化性防錆剤を高濃度に含有した防錆剤マスターバッチ製品は提供されていない。

【0003】「マスターバッチ」とは、一般に、最終製品である配合プラスチック製品または配合ゴム製品の中に含まれるべき薬剤や有効成分が高濃度に含有せしめてある配合材料であって、プラスチックまたはゴムの最終製品に至るまでの製造工程における配合作業を容易ならしめるために用いられているものである。このため、マスターバッチは別名マザーストック（母原料）とも称され、応用範囲の広いものである。また、マスターバッチは最終製品の生産の作業性を向上させるだけでなく、薬剤や有効成分を安定に保存したり、貯蔵、運搬、計量、配合における取扱いを非常に便利なものとするものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、気化性防錆剤を高濃度に含有しており、ペレット、線状物、フィルム、シート、パッキング、包装材、容器等の各種樹脂成

形成品の製造に好適に使用でき、しかも未使用時には長期にわたる保存に耐えることができる防錆剤マスターバッチを提供することを技術的課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段と作用】本発明者らは前記技術的課題を達成するために、系統的且つ詳細な研究を行ない、今般、遂に本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、気化性防錆剤10部、軟化点が40～140℃であるエステル系ワックス5～15部およびポリオレフィン系樹脂50～200部を50～170℃で混練し成型してなる防錆剤マスターバッチである。

【0007】本発明における気化性防錆剤とは、脂肪族第2級アミン亜硝酸塩、脂肪族第2級アミン炭酸塩、脂肪族第2級アミン安息香酸塩、ベンゾトリアゾール、核置換ベンゾトリアゾール、カフェインおよびカフェイン塩よりなる群からえられた少くとも一つの防錆剤である。

【0008】また、本発明における軟化点が40～140℃であるエステル系ワックスとは、高級脂肪酸エステル、高級アルコールエステル、エチレン・酢酸ビニル共重合系ワックス、エチレン・（メタ）アクリレート共重合系ワックス、動植物油脂および天然ろうよりなる群からえられた少くとも一つのワックスである。

【0009】本発明の構成と作用をより詳細に説明すれば次の通りである。まず、脂肪族第2級アミンの代表的なものを示すと、ピペリジン、モルホリン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、ジターシャリーブチルアミン、ジセカンダリーブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン等であり、一般式をR, R' NHで示せば、その亜硝酸塩はR, R' NH・HNO₂、炭酸塩はR, R' NH・H₂CO₃、安息香酸塩はR, R' NH・C₆H₅COOHで表わされる。これらのアミン塩は、他のアミン塩に比べて、かなり揮散性が強いものであって、特に工業的に重要なものはモルホリン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミンの各塩であり、これらは単独もしくは2種以上の混合物の形で使用される。これらは鉄および鉄合金の気化性防錆剤として有用なものである。

【0010】ベンゾトリアゾール、核置換ベンゾトリアゾールは化1で示されるものである。

【化1】



【0011】化1において、RがHの場合は1, 2, 3-ベンゾトリアゾールであり、RがCH₃の場合はメチルベンゾトリアゾールであり、RがC₂H₅の場合はエチルベンゾトリアゾールであり、Rが1-C₃H₇の場合

はイソプロピルベンゾトリアゾールであり、RがClの場合はクロルベンゾトリアゾールであって、これらは非鉄金属（銀、銅、亜鉛、スズ、アルミニウムおよびこれらを含む合金等）の気化性防錆剤として有用なものである。

【0012】カフェインおよびカフェイン塩は、カフェイン、安息香酸カフェイン、サリチル酸カフェイン、安息香酸ソーダカフェイン、サリチル酸ソーダカフェインである。これらは鉄および非鉄金属の気化性防錆剤となるが、若干気化性が劣るので、前記の脂肪族第2級アミン塩、ベンゾトリアゾール類と併用して用いる場合も多い。

【0013】次に、軟化点が40～140℃であるエステル系ワックスの代表的なものを示すと次のとおりである（融点、凝固点または軟化点の大体の値を mp.として付記する）。ライスワックス（mp. 70～80℃）、12-ヒドロキシステアリン酸エステル（mp. 50～60℃）、パーム油（mp. 40～50℃）、木ロウ（mp. 40～50℃）、牛脂（mp. 40～50℃）、豚脂（mp. 40～50℃）、馬脂（mp. 40～50℃）、羊脂（mp. 44～55℃）、鯨ロウ（mp. 42～52℃）、蜜ロウ（mp. 63～66℃）、カルナウバロウ（mp. 78～86℃）、カンデリラロウ（mp. 64～80℃）、セラツクロウ（mp. 72～78℃）、パームロウ（mp. 85～86℃）、モンタンロウ（mp. 60～105℃）、魚油硬化油（mp. 40～60℃）、鯨油硬化油（mp. 40～60℃）、大豆油硬化油（mp. 60℃以上）、パーム油硬化油（mp. 51～56℃）、ホホバ油硬化油（mp. 65～80℃）、ヒマシ油硬化油（mp. 70～90℃）、ナタネ油硬化油（mp. 57～60℃）、ヒウチ硬化ロウ（mp. 50～60℃）、還元ラノリン（mp. 40～55℃）、パルミチン酸ドデシル（mp. 41℃）、モノミリスチン（mp. 50～70℃）、モノステアリン（mp. 74.4℃）、油脂系ワックス（たとえば、イトウワックスE、花王ワックス85-P、カスターワックス、シンクロワックス、クチーナCP、ロキシオールG：いずれも商品名）、ヘキストワックス（mp. 80～90℃）、エチレン・酢酸ビニル共重合系ワックス、エチレン・酢酸ビニル共重合体変性樹脂、エチレン・アクリレート共重合系ワックス、エチレン・メタアクリレート共重合系ワックス、エチレン・メタアクリレート・酢酸ビニル共重合系ワックス等であり、更に、これらの単独もしくは2種以上の混合物も含まれる。

【0014】ポリオレフィン系樹脂（融点または軟化点の大体の値を mp.として付記する）としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体（mp. 120℃）、エチレン・塩化ビニル共重合体（mp. 100～150℃）、ポリブタジエン（mp. 170℃以下のもの）、ポリブチレン（mp. 126℃）、ポリエチレン（mp. 80～140℃）、ポリプロピレン（mp. 120～170℃）、複合ポリプロピレン（mp. 120～170℃）、エチレン・酢酸ビニル共重合体（mp. 40～100

℃）、エチレン・酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体（mp. 60～120℃）、アイオノマー（mp. 60～100℃）、ポリスチレン（mp. 70～120℃）、変性ポリオレフィン（mp. 150～170℃）等が挙げられるが、工業的に重要なものはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体あるいはこれらの混合物またはこれらのポリマーアロイである。

【0015】本発明における気化性防錆剤10部、軟化点が40～140℃であるエステル系ワックス5～15部およびポリオレフィン系樹脂50～200部なる配合割合は、防錆剤マスターバッチの品質を保証する上できわめて重要であり、この配合割合からはずれると種々の不都合を来たすことがある。

【0016】例えば、A：気化性防錆剤の効果が不安定になり、場合によっては著しいブリーディングまたはブルーミングを起して防錆剤マスターバッチを更に加工することが容易でなくなる。

B：エステル系ワックスが製造過程中に滑剤となってポリオレフィン系樹脂と均一に混合することが困難になる。

C：製造工程中において着色料、香料あるいは酸化防止剤を混入することがあるが、これらの存在による防錆剤の変質が起る可能性がある。

D：フィラーとして無機粉体を加える場合に成型加工が容易でなくなる。

E：極端な場合には気化性防錆剤のプラスチック加工製品中での拡散、移動に支障を来たし、品質の低下につながる。

F：防錆剤マスターバッチおよびこれを使用したプラスチック加工製品に甚だしい着色を惹起しその外観が悪くなる。

【0017】また、本発明における混練温度も重要であり、50～170℃に保持する必要がある、50℃より低い温度であれば均一混練が難かしくなり、170℃以上であれば発泡、着色、昇華が甚だしくなって有効成分の変質（分解）もしくは減少を起すことがある。従って混練温度は50～170℃、特に好ましくは60～160℃の間に保つべきである。

【0018】本発明に係る防錆剤マスターバッチは、通常、ペレット状（粒状物）の形態で製品として提供される。

【0019】本発明における気化性防錆剤はアミン系の化合物であるから、空気中で操作する場合は酸化によって若干着色することも多い。例えばジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩（約180℃で分解）については分解点以下（望ましくは100℃以下）の低温度で無酸素雰囲気下でエステル系ワックスに分散または溶解させることによって淡色～白色のマスターバッチ中間体が製造できる。他の防錆剤についてもほぼ同様である。しかし着色が特に甚だしくなければ防錆剤としての性質に大きな変化はな

い。

【0020】本発明に係る防錆剤マスターバッチの一般的な製造手順を示すと次の(イ)～(ニ)の方法がある。

(イ)、気化性防錆剤、エステル系ワックスおよびポリオレフィン系樹脂を同時混練する。

(ロ)、エステル系ワックスおよびポリオレフィンを混練しておき、これに気化性防錆剤を加える。

(ハ)、エステル系ワックスに気化性防錆剤を分散しておき、これとポリオレフィン系樹脂とを混練する。

(ニ)、ポリオレフィン系樹脂に気化性防錆剤を分散しておき、これにエステル系ワックスを混練する。

【0021】前記(イ)～(ニ)において無機フィラー、香料、酸化防止剤、着色料を添加したい時には必要に応じてこれら副資材を任意の操作段階において添加してよいのは当然である。

【0022】本発明に係る防錆剤マスターバッチのペレット化、つまり成型には、ペレタイザーが使用される。また、ペレタイザー成型を希望せずシート状、棒状またはその他の形に成型したい場合には適当な成型機を用いてよいのは勿論である。さらに一旦シート状に押出したものを切断してやってもよい。

【0023】本発明に係る防錆剤マスターバッチの製造に当って、注意すべきことは、気化性防錆剤の甚だしいブルーミングやエステル系ワックスの甚だしいブリーディングを起さないようにすることである。「ブリーディング」や「ブルーミング」なる用語は、多分に外観的あるいは感覚的な評価用語であって、規格試験法(例えばASTMまたはISO)が制定されようとはしているが、現在のところ、これを的確に測定し数値化する方法はない。しかし、英国規格のBS 2571-1955、BS 1763、BS 2739-1956には塩化ビニル樹脂シートについての可塑剤のブリーディング試験法の記載があり、これを参考にして定性的に製品の良否を判定しているようである。このブリーディングやブルーミングが過度に起らないようにするためには、前記配合割合が守られなければならないのは勿論である。

【0024】尚、ブリーディングやブルーミングが過度に起らないようにするために、適当量の無機フィラーを添加することは有効な手段であり、添加する無機フィラーとしては、酸化ケイ素系粉体(アエロジルシリカ、パーライト、ダイカライト)、アルミナ系粉体(アエロジルアルミナ、活性アルミナ)、アルカリ土類金属系粉体(軽質炭酸カルシウム、カルサイト、アラゴナイト、ドロマイト、炭酸マグネシウム)、ケイ酸アルミニウム系

粉体(カオリン、焼成カオリン、粘土、ケイ酸アルミニウム、ベントナイト、モンモリロナイト、ロウ石)、ケイ酸マグネシウム系粉体(タルク、ステアタイト、セピオライト)、ケイ酸アルミニウムマグネシウム系粉体(アタパルジヤイト、ゼオライト、セリサイト、長石、パーミキュライト)等の可及的粒度の小さい粉体(平均粒径が50 μ m以下のもの)が用いられ、その添加量はエステル系ワックスの25重量%以下、とくに好ましくは2～20重量%になるようにするのがよい。

10 【0025】

【実施例】本発明者らは、多数の実験を行ない本発明の優秀性を確認しているので、本発明の技術的内容を解説するため、その代表的な数例を抽出して以下に実施例として示すことにする。

【0026】尚、各実施例において得た本発明に係る防錆剤マスターバッチ製品は、そのまま袋に封入して気化性防錆材として用いれば、防錆剤を高濃度を含むためその効果は著しいものがある。そこで、各実施例で得た防錆剤マスターバッチ製品を、気化性防錆剤の含有量が0.5～2.0重量%になるようにポリオレフィンで希釈してフィルム、シートまたはプレートに成型し、該成型物についてJIS-Z-1533を準用して防錆試験を行ない、その効果を優、良、可、不可と判定することによって防錆効果を示すことにした。後出の実施例1～19並びに比較例1、2においてはこのような判定結果を示している。

【0027】実施例1～9

ホホバ油硬化油1400gを温浴上で融解し、これに表1に示す気化性防錆剤2000gを投入し窒素気流中で混合して分散させたのちジャスミン香料 130gを加えて良く混合する。混合温度は80～85℃であり、この温度を保ちつつさらにアエロジルシリカ 170gをふりかけて充分混練する。ついで冷却し、これにエチレン・酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有量19%、軟化点64～70℃)粉末1630gを加えてさらに混練したのち 100℃でペレタイザーを用いてペレット化する。ここに得られた防錆剤マスターバッチは、気化性防錆剤を約10%含有しており、甚だしいブリードまたはブルーミングがなく品質のよいペレット状製品である。次いで、上記ペレット状製品を、表1に示すポリオレフィンによって表1に示す気化性防錆剤含有量になるように希釈して、約 130℃で押出し成型してシートとし、該シートの表1に示す金属に対する防錆効果を判定した。結果は表1に示す通りである。

【表1】

実施例 No.	気化性防錆剤	希釈ポリオレフィン (気化性防錆剤の 含有量%)	防錆効果 (金属)
1	ジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩	ポリエチレン (約2%)	優(鉄)
2	ジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩	ポリエチレン (約1%)	優(鉄)
3	ジシクロペンチルアミン亜硝酸塩	ポリエチレン (約1%)	優(鉄)
4	ジイソプロピルアミン亜硝酸塩	ポリエチレン (約1%)	優(鉄)
5	ジシクロヘキシルアミン炭酸塩	ポリエチレン (約1%)	良(鉄)
6	ベンゾトリアゾール	ポリエチレン (約1%)	良(銅)
7	モノクロルベンゾトリアゾール	エチレン・プロピレン 共重合体(約1%)	良(銅)
8	ベンゾトリアゾール+カフェイン (1:1)	ポリエチレン (約1%)	良(銅)
9	ジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩 +カフェイン (1:1)	ポリエチレン (約1%)	良(鉄)

尚、気化性防錆剤の含有量を約0.5%にまで希釈すると防錆効果は可になり、また0.2%にまで希釈すると不可となった。

【0028】実施例10~19

表2に示すエステル系ワックス500gと表2に示すポリオレフィン系樹脂5000gとを140℃以下で熔融混合したものの中にジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩500gを分散させて混練したものを、窒素気流中で170℃以下でペレタイザーを用いてペレット化する。ここに得られた防錆*

*剤マスターバッチは、ジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩を約10%含有しており、甚だしいブリードまたはブルーミングがなく品質のよいペレット状製品である。次いで、上記ペレット状製品を、ポリエチレンによって表2に示す気化性防錆剤含有量になるように希釈して、約130℃で押出し成型してシートとし、該シートの鉄に対する防錆効果を判定した。結果は表2に示す通りである。

【表2】

実施例 No.	エステル系ワックス	ポリオレフィン系樹脂	気化性防錆剤の含有量(%)	防錆効果
10	ライスワックス	低密度ポリエチレン	約2%	優
11	鯨油硬化油	低密度ポリエチレン	約1%	良
12	ヒネチ硬化ロウ	中密度ポリエチレン	約1.5%	優
13	木ロウ	中密度ポリエチレン	約1%	良
14	蜜ロウ	中密度ポリエチレン	約1%	良
15	モンタンロウ	エチレン-酢酸ビニル共重合体	約2%	優
16	セラックロウ	ポリブタジエン	約2%	優
17	モノミリスチン	ポリプロピレン	約0.7%	良
18	モノステアリン	ポリプロピレン	約0.7%	良
19	ヘキストワックス	ポリスチレン	約0.5%	良

【0029】比較例1

実施例1~9のホホバ硬化油のかわりにパラフィンワックスを用いた場合には、得られた防錆剤マスターバッチからの気化性防錆剤のブルーミングがはげしく場合によっては発泡し、ペレットに仕上げて、而もその品質を保

証することが容易ではなかった。

【0030】比較例2

実施例10~19においてエステル系ワックスの使用量を250g以下にした場合には、ブルーミングまたはブルーミングがはげしく均一な防錆剤マスターバッチにならな

かった。また、エステル系ワックスを1000g使用した場合にはジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩の揮発性が悪くなり価値の低い防錆剤マスターバッチになった。なお表2に示したエステル系ワックスはいずれも軟化点が40～140℃であるが、このかわりにパラゴム種子油 (mp. 26℃)、カシュー実油 (mp. 28～30℃) およびカカオ脂 (mp. 32～39℃) を用いると防錆剤マスターバッチ製品が軟かくて商品価値が低く、また甚だしいブリーディングを起してペレットの保存、取扱に難渋を来した。

【0031】実施例20～30、比較例3～5

パームロウ 300g、豚脂 200gを70℃で溶融しこれに表3に示す気化性防錆剤100gを投入し、つづいて表3に示*

*す無機フィラー (平均粒径1μm以下) 50gを添加してはげしく混合する。この操作は窒素気流中で行なった。冷却後、こうして得られた粉粒体を低密度ポリエチレン2000gと混合し押出成型機を用いて130℃以下でシート状に押し出し、シートは冷却後、型打抜機で一辺が5mmの正三角状に切断し、その切断物50gをナイロンネットに封入して自動車用工具箱 (金属製、内容積約5l) に一袋ずつ入れて2年間にわたり試験した。なお、工具箱とその内容物の材料は表3に示すとおりであり、その内容物に対する防錆効果は◎、○、△、×で示した。

【表3】

実施例 No.	気化性防錆剤	無機フィラー	工具箱材料	内容物材料	防錆 効果
20	ニリン安息香酸塩	タルク	鉄	鉄	○
21	ニリン亜硝酸塩	活性珪酸	鉄合金	鉄合金	◎
22	ニリン安息香酸塩 + ベンゾトリアール (1:1)	タルク	鉄	銅合金	◎
23	ニリンベンゾトリアール	活性珪酸	銅	銅	◎
24	ベンゾトリアール	活性珪酸	銅合金	銅合金	◎
25	カズリン安息香酸塩 + ベンゾトリアール (1:1)	タルク	鉄(珪酸板)	珪酸板	○
26	ベンゾトリアール	珪酸板	鉄(珪酸板)	珪酸板合金	○
27	ニリンベンゾトリアール	合成珪酸 珪酸	珪酸板	珪酸板	○
28	ベンゾトリアール	珪酸板	珪酸板合金	珪酸板合金	○
29	ベンゾトリアール	焼成珪酸	銅合金	珪酸板合金	◎
30	ベンゾトリアール	脱水珪酸	珪酸板合金	銀	○
比較例 No.					
3	ニリン安息香酸塩	タルク	鉄	鉄	×
4	ニリン安息香酸塩	タルク	鉄	鉄	×
5	ジシクロヘキシルアミン炭酸塩	活性珪酸	銅	銅	△

【0032】

【発明の効果】本発明に係る防錆剤マスターバッチ製品は、気化性防錆剤を高濃度に含有し、それ自身で金属の気化性防錆材料となるほか、他のプラスチックで希釈し適当な形に成型してやることにより各種の目的に適す

40

る形態の最終製品になるものである。したがって本発明の効果は極めて大きく、金属工業は勿論、自動車、機械、包装材、電子部品から日用品にわたる各々の分野で重宝されるものと確信している。